

METAL THIN FILM FORMATION METHOD

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the metal thin film characterized by to provide the process which deposits the metallic compounds fused at the temperature below decomposition temperature on the substrate front face which has a crevice, the process which carries out heating fusion of said deposited metallic compounds, and fills up these metallic compounds into said crevice of said substrate with this condition fused, and the process which pyrolyzes the metallic compounds with which said crevice was filled up, and forms a metal thin film.

[Claim 2] The formation approach of the metal thin film characterized by to provide the process which deposits the metallic compounds fused at the temperature below decomposition temperature on the substrate front face which has a crevice, the melting process which heats said deposited metallic compounds at the temperature below decomposition temperature more than the melting temperature of these metallic compounds, and fuse these metallic compounds, and the pyrolysis process which heat said fused metallic compounds further at the temperature more than the decomposition temperature of these metallic compounds, and form a metal thin film in said crevice.

[Claim 3] Said pyrolysis process is the formation approach of the metal thin film according to claim 2 characterized by carrying out in a reducing atmosphere.

[Claim 4] Said melting process and said decomposition process are the formation approach of the metal thin film according to claim 2 or 3 characterized by carrying out repeatedly twice [at least] or more.

[Claim 5] The metal which constitutes said metallic compounds is the formation approach of a metal thin film given in any 1 term of claim 1 characterized by being copper thru/or claim 4.

[Claim 6] Deposition of said metallic compounds is the formation approach of a metal thin film given in any 1 term of claim 1 characterized by applying on said substrate what melted powder-like metallic compounds in the solvent, and performing it thru/or claim 5.

[Claim 7] The formation approach of the metal thin film characterized by to provide the compound film formation process which forms the film containing the metallic compounds fused at the temperature below decomposition temperature in the substrate front face which has irregularity, the melting process which heats said film at the temperature below decomposition temperature more than the melting temperature of said metallic compounds, and fuse said metallic compounds, and the photolysis process which irradiates light at said metallic compounds, photodissociate these metallic compounds, and form the pattern of a metal thin film in the crevice of said substrate.

[Detailed Description of the Invention]

[Objects of the Invention]

(Field of the Invention)

This invention relates to the formation approach of a metal thin film, and relates to the approach of

forming a metal thin film by decomposition from metallic compounds especially.

(Prior art)

In recent years, detailed-izing and multilayering are quickly advanced [in / to which detailed-ization of a circuit is progressing steadily / wiring] with high integration of a semiconductor device.

As a wiring material, the aluminium alloy with which specific resistance uses 2.75micro ohm-cm and aluminum since it is low as a principal component is used widely.

However, in wiring materials, such as an aluminium alloy which uses such aluminum as a principal component, it originates in current density increasing by detailed-ization of wiring, and the problem of the open circuit by electromigration is becoming increasingly serious.

Moreover, the stress migration by the heat stress concerning wiring is also posing a problem.

Then, it has specific resistance lower than aluminum, and the melting point is higher than aluminum, and wiring which uses as a principal component the copper or copper which was further excellent in electromigration and a stress migration is beginning to be considered.

Conventionally, formation of copper or a copper alloy thin film has been performed by the spatter like aluminum. However, in the present condition that detailed-izing and multilayering of copper wiring have progressed increasingly, there was a problem of having become easy to produce an open circuit of wiring and becoming the cause of a dependability fall of a semiconductor device for the badness of the essential step coverage nature in a spatter.

Moreover, although it is needless to say in order to form wiring, it needs to be etched using the ion milling method etc. Since ion milling is etching using the sputtering effectiveness of inert gas, Cu particle by which sputtering was carried out from the front face adheres to a pattern side attachment wall, and checks pattern formation. Moreover, it adheres also to the wall surface of an etching chamber, it separates, and becomes the cause of dust.

On the other hand, although it is the etching technique which reactive ion etching uses the plasma of the reactant gas containing a halogen, changes into a compound with high vapor pressure, and is exhausted out of a system, there is no ingredient with high vapor pressure in the compound of Cu. Even a chloride with the highest vapor pressure needs to heat a substrate at 350 degrees C or more, in order to perform etching in the usual semantics (collection [besides Hoshino / of the 36th Japan Society of Applied Physics lecture drafts] p.5701 p-L -1, Chiba, (1989)). However, Cu chloride desorbed from the substrate heated by 350 degrees C or more adheres to the wall surface of the chamber which is not heated, and the problem of dust arises like ion milling. In order to avoid this, it is necessary to heat the chamber itself but, and when conveyance of a substrate etc. is taken into consideration, it is very difficult to realize a mass-production etching system. Furthermore, there being also a problem of the etching mask ingredient which may cease to such an elevated temperature, and forming Cu wiring by etching has many difficult problems technically.

Then, the so-called selection CVD method which forms Cu film only in the location required as an approach replaced with the wiring formation by etching is proposed.

It is reported that Cu film deposits this approach only on an oxidation silicone film using Cu acetylacetonate mold complex with comparatively high vapor pressure on the substrate heated at 200

degrees C - 400 degrees C (Y. Hazuki, Proc. of 11th Symp. on Dry Process, p.173, Tokyo, (1989)).

The following pattern formation approaches can be considered, using the property which Cu deposits only on the oxidation silicon film 101. First, as shown in Fig. 10 (a), a polycrystal silicon film or the amorphous silicon film 102 is deposited on the oxidation silicon film 101 formed on the silicon substrate 100, and a resist pattern 103 is formed on it.

And as shown in Fig. 10 (b), this polycrystal silicon film or the amorphous silicon film 102 is etched by using this resist pattern as a mask, and a resist pattern 103 is removed.

In this condition, as shown in Fig. 10 (c), the Cu thin film 104 is alternatively formed using Cu acetylacetonate mold complex on 200 - the oxidation silicon film 101 on the substrate heated at 400 degrees C. Here, the Cu thin film 104 is not formed on a polycrystal silicon film or the amorphous silicon film 102, but is alternatively formed only on the oxidation silicon film 101. Then, it is possible by carrying out etching removal of a polycrystal silicon film or the amorphous silicon film 102 by the dry etching using a fluorine (F) radical to form wiring, without etching Cu.

However, if Cu acetylacetonate **** is heated to ** whose origin of selectivity is the electric inquiry of the chemical bond (Cu-O association [of the intermediate field containing the oxygen produced by the pyrolysis of Cu acetylacetonate mold complex], and Si-O association of silicon oxide) comrade who has a polarity in association, and the temperature by which Cu-O association is destroyed, selectivity will collapse.

Thus, maintaining selectivity and obtaining Cu film of the high quality which does not contain oxygen had the relation of a trade-off, and depositing alternatively Cu film of the high quality which does not contain oxygen essentially had the problem of being difficult.

This relation was a problem applicable to other metal thin films, without being limited to Cu thin film.

(Object of the Invention)

Thus, by the conventional approach, depositing alternatively the metal thin film of the high quality which does not contain oxygen essentially had the problem of being difficult.

This invention was not made in view of said actual condition, and aims at offering the approach of forming the metal thin film of the high quality which does not contain oxygen.

Moreover, this invention aims at offering the approach of embedding a crevice alternatively with the metal thin film of high quality.

[Elements of the Invention]

(The means for solving a technical problem)

Whether the metallic compounds which have the property fused below with decomposition temperature in this invention are chosen as starting material, and this matter is melted to a solvent and applied in the state of a solution, or it vapor-deposits Then, it remains [or] as it is, It carries on a substrate, and heats and fuses to the temperature of extent slightly higher than the melting point first under reducibility gas ambient atmospheres, such as inert gas, nitrogen or hydrogen, and a carbon monoxide, and he slushes into a substrate surface crevice etc., and is trying for the post heating decomposition or photolysis to generate a metal.

That is, it is characterized by to provide the process which pyrolyzes the process which deposits the

metallic compounds fused at the temperature below decomposition temperature on the substrate front face on which invention according to claim 1 has a crevice, the process which carries out heating fusion of said deposited metallic compounds, and fill up these metallic compounds into said crevice of said substrate with this condition fused, and the metallic compounds which filled up said crevice in order to attain the above-mentioned purpose, and forms a metal thin film.

Moreover, the process which deposits the metallic compounds fused at the temperature below decomposition temperature on the substrate front face on which invention according to claim 2 has a crevice, Said deposited metallic compounds are heated at the temperature below decomposition temperature more than the melting temperature of these metallic compounds. It is characterized by providing the melting process which fuses these metallic compounds, and the pyrolysis process which heats said fused metallic compounds further at the temperature more than the decomposition temperature of these metallic compounds, and forms a metal thin film in said crevice. Moreover, it is characterized by invention according to claim 3 performing said pyrolysis process in a reducing atmosphere in invention according to claim 2.

Moreover, it is characterized by invention according to claim 4 performing said melting process and said decomposition process in invention according to claim 2 or 3 repeatedly twice [at least] or more.

Moreover, it is characterized by the metal with which invention according to claim 5 constitutes said metallic compounds in invention given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 4 being copper.

Moreover, invention according to claim 6 is characterized by for deposition of said metallic compounds applying on said substrate what melted powder-like metallic compounds in the solvent, and performing it in invention given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 5.

Moreover, the compound film formation process which forms the film containing the metallic compounds fused at the temperature below decomposition temperature in the substrate front face on which invention according to claim 7 has irregularity, It is characterized by heating said film at the temperature below decomposition temperature more than the melting temperature of said metallic compounds, and providing the melting process which fuses said metallic compounds, and the photolysis process which irradiates light at said metallic compounds, photodissociates these metallic compounds, and forms the pattern of a metal thin film in the crevice of said substrate.

(Operation)

In this invention, it is important to select metallic compounds with the property fused below with decomposition temperature.

That is, not a thing that is suddenly decomposed with heating but an ingredient which is once dissolved at low temperature is used.

If such an ingredient is laid in a substrate front face by approaches, such as spreading, and an ingredient dissolves with heating at temperature a little higher than the melting point first, it will flow into a crevice etc. in an irregular substrate.

If it heats in this condition more than decomposition temperature, a metal deposits in this crevice etc. by the pyrolysis.

Therefore, it is possible to embed a metal with sufficient workability in a contact hole or a beer hall,

and if the slot is formed beforehand, it is also possible to meet it and to form a metal membrane.

Moreover, by making this pyrolysis condition etc. the optimal, selectivity is very good and the metal membrane of high quality with few contents of oxygen or carbon can be formed.

In addition to such an operation, by each invention, it has the following operations.

That is, in the 1st of this invention, after forming the film containing metallic compounds, melting temperature is passed, since a temperature up is carried out and he is trying to heat gradually to decomposition temperature, it once fuses with melting temperature, decomposition temperature is reached further, and metallic compounds decompose.

Moreover, in the 2nd of this invention, a metal membrane pattern can be alternatively formed in a crevice by using an irregular substrate.

Since heat the film at the temperature below decomposition temperature more than the melting temperature of metallic compounds first in the 3rd of this invention, make metallic compounds fuse, it heats further more than decomposition temperature, it pyrolyzes and he is trying to form the pattern of a metal thin film in the crevice of a substrate, if an ingredient dissolves similarly, it will flow into a crevice, and it is heated more than decomposition temperature, pyrolyzes, and is formed with selectivity sufficient [a metal] in this crevice etc.

Desirably, this pyrolysis process can control mixing of the oxygen to the inside of the film etc. by carrying out in a reducing atmosphere.

By repeating this melting process and a pyrolysis process twice [at least] or more, and performing them still more desirably, generating of a crack can be controlled and the high metal membrane of adhesion with a substrate can be formed.

Moreover, since it heats, metallic compounds are photodissociated, irradiating light and he is trying to form the pattern of a metal thin film in the crevice of said substrate after making the film containing metallic compounds fuse in the 4th of this invention, by choosing exposure wavelength according to an ingredient, specific association is cut and it becomes possible to form a metal membrane efficiently. Moreover, since excitation by light energy is performed, compared with a pyrolysis, it can decompose under low temperature.

The good metal membrane which performs melting of metallic compounds, can fill the clearance between membranous with the CVD film also in this case since he is trying to heat and pyrolyze said film after this more than the decomposition temperature of metallic compounds, and does not have a crack can be formed at the melting process of metallic compounds the 5th of this invention, growing up the thin film of this metal into coincidence from a gaseous phase with a CVD method etc. (Example)

Hereafter, it explains to a detail, referring to a drawing about the example of this invention.

Fig. 1 is a schematic diagram of the thin film deposition system used for the one example approach of the thin film formation approach of this invention.

This thin film deposition system possesses a vacuum housing 1, the sample susceptor 3 which was installed in this vacuum housing and possesses the heating device of heater 2 grade, the exhaust air system 5 which carries out evacuation of the inside of a vacuum housing 1 through a bulb 4, and a gas feed system 7, and forms a copper thin film in the front face of the substrate 6 laid on sample

susceptor.

First, a processed substrate is created.

The pattern which carries out patterning of the oxidation silicone film 12 using reactive ion etching using CHF₃ by using as a mask the resist pattern which performed hydrogen-burning oxidation to the silicon substrate 11, formed the oxidation silicone film 12 of 8000Å of thickness, and formed this by the photolithography method, and has the Rhine & tooth-space pattern, a contact hole, etc. is formed. Oxygen plasma ashing removes a resist pattern after this (Fig. 2 (a)).

Thus, the chloroform saturated solution of copper stearate (Cu₂ (C₁₇H₃₅COO)) is applied to the front face of a silicon substrate 1 in which the pattern 12 of an oxidation silicone film was formed, chloroform is evaporated on the hot platen heated by 40 degrees C, the copper stearate film is formed, and it installs in the sample installation base 3 of the thin film deposition system shown in Fig. 1 .

First, once making the inside of a vacuum housing 1 into a vacuum, a carbon monoxide is introduced from a gas feed system 7, 760Torr(s) hold, and heating of a sample base is started.

And after heating a substrate gradually over 30 minutes using a heater 2 to 370 degrees C and heating for 30 minutes at 370 degrees C, heating of a heater 2 was suspended and the sample base 3 was cooled automatically.

Thus, as shown in Fig. 2 (b), a copper film 13 is embedded good in a crevice.

The result of having analyzed this film 3 with the secondary ion mass analyzer is shown in Fig. 3 . Although C other than Cu is observed and an impurity is contained so that clearly also from this drawing, it turns out that the copper film is formed good.

Furthermore, the X-ray **** chart of this film is shown in Fig. 4 . Consequently, a diffraction peak is accepted and it turns out that this film is a polycrystal copper film.

Next, the heat characteristic of the copper stearate used in this example was measured. This result is shown in Fig. 5 .

Curve a is a DTA curve and a downward peak shows endothermic reaction. This result shows that fuse copper stearate at 120 degrees C, and decomposition starts at 18 degrees C.

Curve b is a TG curve and shows weight reduction of a test sample for chemical analysis. As for copper stearate, near 180 degree C to weight reduction starts, it stops and a weight reduction rapid near 300 degree C turns into a quiet weight reduction from this result more than by it. This shows that a pyrolysis starts above 180 degrees C. 320-degree C weight percentage reduction is 83%. Since it is 10%, even if it decomposes at 320 degrees C, as for the rate of disassembly of the copper in the inside of copper stearate, it turns out that 7% of impurity remains in addition.

Whenever [stoving temperature / of ** the 2nd for whenever / stoving temperature / of ** the 1st for carrying out melting of the copper stearate / needing to be 120 degrees C or more and 180 degrees C or less, and carrying out a pyrolysis from this result,] is understood that it is desirable that it is 320 degrees C or more.

Moreover, in this example, after forming a metal membrane by melting and decomposition, it heats further more than the melting temperature of a metal thin film, and you make it once able to fuse, a clearance etc. can be filled, and adhesion with a substrate can be raised.

Example 2 Below, as the 2nd example of this invention, as shown in Fig. 6 , the approach using the thin film deposition system which prepared the microwave discharge device in the vacuum housing is explained.

In addition to the configuration of the thin film deposition system shown in Fig. 1 , with this equipment, the discharge tube 8 made from an alumina is formed in the end of the vacuum housing 1 as a thin film formation room through the port 10. Introducing hydrogen from the gas feed system 7 prepared in the end of this discharge tube 8 It is made to draw the hydrogen plasma which caused microwave discharge, excited hydrogen and was generated by the microwave supplied to the EBENSON mold cavity resonator 9 surrounding the surroundings of the discharge tube 8 from the source 20 of a micro on the processed substrate 6 laid in the sample installation base 3 in a vacuum housing 1. About the other sections, it is formed like the thin film deposition system shown in Fig. 1 . Here, the frequency of the microwave introduced is 2.45GHz.

How to form a copper thin film using this equipment is explained.

First, a processed substrate as shown in Fig. 2 same with having prepared in the example 1 (a) is prepared. That is, the chloroform saturated solution of copper stearate ($\text{Cu}_2 (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$) is applied to the front face of a silicon substrate 1 in which the pattern 2 of an oxidation silicone film was formed, chloroform is evaporated on the hot platen heated by 40 degrees C, the copper stearate film is formed, and it installs in the sample installation base 3 of the thin film deposition system shown in Fig. 6 .

And once making the inside of a vacuum housing 1 into a vacuum, hydrogen is introduced from a gas feed system 7, 3Torr(s) hold a pressure, and the microwave of 100W was supplied and was made to discharge first.

And after heating a substrate gradually over 30 minutes using a heater 2 to 370 degrees C, it maintained for 30 minutes at 370 degrees C, heating of a heater 2 was suspended, and the sample base 3 was cooled automatically.

Thus, the copper film 3 same with having been shown in Fig. 2 (b) is embedded good.

Thus, as a result of carrying out SIMS analysis of the obtained film, as compared with the result decomposed in said carbon monoxide ambient atmosphere, the carbonaceous content decreased to several [1/].

Thus, by this approach, the film of high quality can be obtained more.

Thus, the content of an impurity is reduced for an activity hydrogen atom tending to react with the oxygen in copper stearate, and a carbon atom.

In addition, although this example explained the approach on which the hydrogen atom generated by microwave discharge using downflow mold equipment is made to act, you may make it decompose thermally in the plasma using a barrel type or parallel monotonous mold plasma equipment.

Example 3 Next, the 3rd example of this invention is explained.

Although the example which is carrying out the temperature up and which was heated to the decomposition temperature of metallic compounds was explained in said 1st example so that melting temperature might be passed after forming the copper stearate film, in the following

examples, more than the melting point, predetermined carries out time amount heating below with decomposition temperature, and the example which performs two steps of heating processes heated more than long duration decomposition temperature is once explained after that.

That is, the chloroform saturated solution of copper stearate ($\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$) is applied to the front face of a silicon substrate 1 in which the pattern 2 of an oxidation silicone film was formed like examples 1 and 2, chloroform is evaporated on the hot platen heated by 50 degrees C, the copper stearate film is formed, and it installs in the sample installation base 3 of the thin film deposition system shown in Fig. 1.

first, the gas feed system 7 once carrying out evacuation of the inside of a vacuum housing 1 to 10-3Torr to hydrogen -- introducing -- 760Torr(s) -- holding.

And heating of a heater 2 was started, after raising substrate temperature to 130 degrees C, heating it in this condition for 10 minutes, carrying out the temperature up of the heater 2 and heating it for 30 minutes at 370 degrees C again, heating of a heater 2 was suspended and the sample base 3 was cooled automatically.

Thus, as shown in Fig. 7, a copper film 3 is embedded good in a crevice.

Although there is almost no difference as compared with the case where the shape of a concavo-convex flush type is heated to decomposition temperature at a stretch, the shape of a flush type in a large field like the boundary line of the cel part of a memory device and the circumference circuit section is improved.

Moreover, by repeating a melting process and a pyrolysis process twice [at least] or more, and performing them, generating of a crack can be controlled and the high metal membrane of adhesion with a substrate can be formed. Moreover, at this time, after ending at a melting process, adhesion with a substrate can be raised like said 1st example. It can decompose further again, dissolving low-melt point point metals, such as aluminum and Ga, to a copper stearate thin film, the clearance between membranous can be filled with a low-melt point point metal, and a good metal membrane without a crack can be formed.

Example 4 Next, the 4th example of this invention is explained.

In this example, in order to raise the adhesion of a copper film, the process further heated to the copper melting point is added after copper film formation.

First, as shown in Fig. 8 (a), after forming in the front face of a silicon substrate 80 the circuit pattern 81 which consists of tungsten silicide (WSi) film, the silicon oxide film as an interlayer insulation film 82 is deposited, and flattening of the etchback is performed and carried out. And on this, the polycrystal silicone film 83 of 6000A of thickness was deposited with the reduced pressure CVD method, and patterning was carried out so that it might become a cross-section perpendicular configuration by reactive ion etching. Oxygen plasma ashing performed removal of a resist.

Then, like an example 3, the chloroform saturated solution of copper stearate ($\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$) is applied to the front face of this substrate, chloroform is evaporated on the hot platen heated by 50 degrees C, the copper stearate film is formed, and it installs in the sample installation base 3 of the thin film deposition system shown in Fig. 1.

And similarly, once carrying out evacuation of the inside of a vacuum housing 1 to 10-3Torr,

hydrogen is introduced from a gas feed system 7, and it holds to 760Torr(s).

And heating of a heater 2 was started, after raising substrate temperature to 130 degrees C, heating it in this condition for 10 minutes, carrying out the temperature up of the heater 2 and heating it for 3 minutes at 370 degrees C again, heating of a heater 2 was suspended and the sample base 3 was cooled automatically (Fig. 8 (b)).

Then, it introduces into a diffusion furnace further and 1100-degree-C heating for 60 minutes is performed under a hydrogen ambient atmosphere.

Thus, the formed copper film 84 is what has very high adhesion.

In addition, peeling of a copper film has produced what was taken out before 1100-degree-C heating for 60 minutes for the comparison.

By this approach, after copper film formation, since the process heated to the temperature more than the copper melting point is added, the adhesion of the film and a substrate substrate can be improved and generating of peeling or a crack can be reduced.

Example 5 Next, the 5th example of this invention is explained.

Fig. 9 is a schematic diagram of the thin film deposition system used for the thin film formation approach of the 5th example of this invention.

This thin film deposition system possesses the vacuum housing 91 which consists of a long quartz tube, 1st heater 92a wound near the end of the outside of this vacuum housing, 2nd heater 92b wound near the many items, the sample susceptor 93, the exhaust air system 95 which carries out evacuation of the inside of a vacuum housing 91, and a gas feed system 97, and forms a copper thin film in the front face of the substrate laid on sample susceptor. A power source for 98a to drive 1st heater 92a and 98b are the power sources for driving 2nd heater 92b, 1st heater 92a is heated by 130 degrees C, and 2nd heater 92b is heated by 370 degrees C.

Next, how to form a copper thin film using this equipment is explained.

First, like examples 3 and 4, the chloroform saturated solution of copper stearate ($\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$) is applied to the front face of this substrate, chloroform is evaporated on the hot platen heated by 50 degrees C, the copper stearate film is formed, and it installs in the sample installation base 93 of the thin film deposition system shown in Fig. 9.

And similarly, once carrying out evacuation of the inside of a vacuum housing 1 to 10-3Torr, hydrogen is introduced from a gas feed system 7, and it holds to 760Torr(s).

And heating of the 1st heater 92a and 2nd heater 92b is started, and it is made to go up to 130 degrees C and 370 degrees C, respectively. In this condition, it moves to the field of 1st heater 92a, and the sample installation base 93 in which said substrate was laid is first left for 5 minutes.

Subsequently, it moves to the field of 2nd heater 92b, and the sample installation base 93 is left for 10 minutes.

This actuation is repeated 3 times.

Thus, there is also no generating of a crack about the formed copper film, and it has become what has very high adhesion.

Example 6 Although the example 4 explained how to heat after formation of a copper film more than the copper melting point, and raise adhesion, this processing is impossible when a low-melt

point point metal like aluminum is already formed.

Thus, the approach when the ability not to perform high temperature processing is explained.

The chloroform saturated solution of copper stearate ($\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$) is first applied on the surface of a substrate like an example 4, chloroform is evaporated on the hot platen heated by 50 degrees C, the copper stearate film is formed, and it installs in the sample installation base 3 of the thin film deposition system shown in Fig. 1.

And similarly, once carrying out evacuation of the inside of a vacuum housing 1 to 10-3Torr, 5% of silane (SiH_4) by which hydrogen dilution was carried out from the gas feed system 7 is introduced, and it holds to 700Torr(s).

And heating of a heater 2 was started, after raising substrate temperature to 130 degrees C, heating it in this condition for 10 minutes, carrying out the temperature up of the heater 2 and heating it for 30 minutes at 450 degrees C again, heating of a heater 2 was suspended and the sample base 3 was cooled automatically.

Thus, it is what has very high adhesion about the formed copper film.

This is a decomposition process and is because he is trying to form the film, introducing a silane, performing CVD and burying a clutch with a silicon alloy.

In addition, although the above example explained the example which used copper stearate, it is applicable if it is compounds which have the property fused below with decomposition temperature, such as a pyridine compound, without being limited to this.

Moreover, in order to press down the impurity which remains in the metal membrane to generate as few as possible, the compounds which the organic big substituent combined with the metal atom, such as phenyl copper and thiophenyl copper, are more desirable. When it is the metallic compounds which the organic big substituent combined, it is for association to tend to go out between a metal atom and an organic substituent.

Example 7 Finally, as the 7th example of this invention, it replaces with a pyrolysis and the example using a photolysis is explained.

In this example, the solution melted to the organic solvent on the surface of the substrate like the following examples is applied using thiophenyl copper ($\text{CuC}_6\text{H}_5\text{S}$) as an ingredient, a solvent is evaporated on the hot platen heated by 50 degrees C, a thiophenyl copper film is formed, and it installs in the sample installation base 3 of the thin film deposition system shown in Fig. 1.

And after starting heating of a heater 2, raising substrate temperature and heating in this condition for 10 minutes, the temperature up of the heater 2 was carried out again, after irradiating the light of the wavelength for making thiophenyl copper disassemble for 30 minutes and heating it, heating of a heater 2 was suspended and the sample base 3 was cooled automatically.

Thus, the formed copper film is the thing of high quality extremely.

This is a decomposition process and is because optical pumping is performed and he is trying to form the film.

Thus, by choosing the wavelength of exposure light, association can be cut in a suitable location and the film of a desired presentation can be formed.

If it is the metal with which the compound which a metal atom is not limited to Cu, either and has

the same property further again exists, forming by the same approach is possible. For example, nickel and cobalt can be formed, if aluminum is formed or stearin acid nickel and stearin acid cobalt are used using aluminum stearate. Moreover, if it is made to perform these pyrolyses in a silane ambient atmosphere, nickel silicide and cobalt silicide can also be formed.

[Effect of the Invention]

Since choose the metallic compounds fused below with decomposition temperature as starting material, carry this matter on a substrate, it heats and fuses to the temperature of extent slightly higher than the melting point first, it slushes into a crevice etc. and he is trying for an after [this] pyrolysis or a photolysis to generate a metal according to the approach of this invention as explained above, it becomes it is quality and possible to form a reliable thin film pattern.

[Brief Description of the Drawings]

Drawing showing the thin film deposition system with which Fig. 1 is used in the 1st example of this invention, Drawing showing [2 and 2] the film formation process of the 1st example of this invention (b) (a), Drawing showing the result of having analyzed the copper film in which Fig. 3 was formed in the 1st example with the secondary ion mass analyzer, Drawing showing the result of having measured the heat characteristic of the copper stearate which used drawing showing [4] the X diffraction chart of this copper film, and Fig. 5 in this example, Drawing showing the thin film deposition system with which Fig. 6 is used in the 3rd example of this invention, Drawing showing the cross section of a copper film in which Fig. 7 was formed in the 3rd example of this invention, drawing showing [8] the film formation process of the 4th example of this invention, drawing showing [9] the thin film deposition system of the 5th example of this invention, and Fig. 10 are drawings showing the film formation process of the conventional example.

1 [.. Bulb,] A vacuum housing, 2 .. A heater, 3 .. Sample susceptor, 4 5 [.. The discharge tube, 9 / .. EBENSON mold cavity resonator,] An exhaust air system, 6 .. A substrate, 7 .. A gas feed system, 8 10 A port, 11 .. A silicon substrate, 12 .. Oxidation silicone film, 13 [.. Circuit pattern,] A copper film, 20 .. The source of a micro, 80 .. A silicon substrate, 81 82 [.. A vacuum housing, 92a / .. The 1st heater, 92b / .. The 2nd heater, 93 / .. Sample susceptor, 95 / .. An exhaust air system, 97 / .. A gas feed system, 98a, 98b / .. Power source.] An interlayer insulation film, 83 .. A polycrystal silicone film, 84 .. A copper film, 91

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-53132

⑬ Int. Cl.³

H 01 L 21/288
C 23 C 18/08
H 01 L 21/28

識別記号

Z
3 0 1 Z
3 0 1 S

庁内整理番号

7738-4M
6919-4K
7738-4M
7738-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)2月20日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑮ 発明の名称 金属薄膜の形成方法

⑯ 特 願 平2-159087

⑰ 出 願 平2(1990)6月18日

⑱ 発 明 者 有 門 経 敏 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑲ 発 明 者 岡 野 晴 雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 木 村 高 久

明 細 書

1. 発明の名称

金属薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する第1の工程と、

前記膜を、熔融温度を通過して分解温度まで昇温し、前記金属化合物を熱分解して金属薄膜を形成する第2の工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(2) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する第1の工程と、

前記膜を、前記金属化合物の熔融温度を通過して分解温度まで昇温し、前記金属化合物を熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する第2の工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(3) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する化合物膜形成工程と、

前記膜を、前記金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、前記金属化合物を熔融せしめる熔融工程と、

前記金属化合物を分解温度以上に加熱し熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する熱分解工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(4) 前記熱分解工程は、還元性雰囲気中で行われる工程であることを特徴とする請求項(3)記載の金属薄膜の形成方法。

(5) 前記熔融工程と前記熱分解工程は、少なくとも2回以上繰り返しておこなわれることを特徴とする請求項(3)または請求項(4)記載の金属薄膜の形成方法。

(6) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する化合物膜形成工程と、

前記膜を、前記金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、前記金属化合物を溶融せしめる溶融工程と、

前記金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する光分解工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(7) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する膜形成工程と、

前記基板を真空容器内に設置し、気相から前記金属の薄膜を成長させながら、前記膜を、前記金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱する溶融工程と、

前記金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する熱分解工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

クトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションに優れた銅あるいは銅を主成分とする配線が検討され始めている。

従来、銅あるいは銅合金薄膜の形成は、アルミニウムと同様スパッタ法により行われてきた。しかしながら、銅配線の微細化および多層化がますます進んできた現状では、スパッタ法における本質的な段差被覆性の悪さのために配線の断線が生じ易くなり、半導体装置の信頼性低下の原因となるという問題があった。

また、配線を形成するためにはいうまでもないことであるが、イオンミリング法等を用いたエッチングが必要である。イオンミリングは、不活性ガスのスパッタリング効果を利用したエッチングであるため、表面からスパッタリングされたCu粒子は、パターン側壁に付着しパターン形成を阻害する。また、エッチングチャンバーの壁面にも付着し、剥がれてゴミの原因となる。

一方、反応性イオンエッチングは、ハロゲンを含む反応性ガスのプラズマを利用し、蒸気圧

(産業上の利用分野)

本発明は、金属薄膜の形成方法に係り、特に、金属化合物から分解により金属薄膜を形成する方法に関する。

(従来の技術)

近年、半導体装置の高集積化に伴い、回路の微細化は進む一方であり、配線においても微細化および多層化が急速に進められている。

配線材料としては、比抵抗が $2.75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と低いことから、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金が広く用いられている。

しかしながら、このようなアルミニウムを主成分とするアルミニウム合金等の配線材料においては、配線の微細化により電流密度が増加すること起因してエレクトロマイグレーションによる断線の問題がますます深刻となってきた。

また、配線にかかる熱ストレスによるストレスマイグレーションも問題となってきた。

そこでアルミニウムよりも低い比抵抗を有し、かつアルミニウムよりも融点が高く、さらにエレ

の高い化合物に変えて系外に排気するエッチング技術であるが、Cuの化合物には蒸気圧の高い材料がない。最も蒸気圧の高い塩化物でさえも、通常の意味でのエッチングを行うためには、基板を 350°C 以上に加熱する必要がある(星野他、第36回応用物理学会講演予稿集 p. 5701 p-L-1、千葉、(1989))。しかし、 350°C 以上に加熱された基板から脱離したCu塩化物は、加熱されていないチャンバーの壁面に付着して、イオンミリングと同様にゴミの問題が起こる。これを避けるためには、チャンバーそのものを加熱する必要があるが、基板の搬送等を考慮した場合、真空エッチング装置を実現するのは極めて困難である。さらに、このような高温に絶え得るエッチングマスク材料の問題もあり、エッチングでCu配線を形成するのは技術的に困難な問題が多い。

そこで、エッチングによる配線形成に代わる方法として、必要な場所にだけCu膜を形成するいわゆる選択CVD法が提案されている。

この方法は、比較的蒸気圧の高いCuアセチルアセトン型錯体を用い、200℃で～400℃に加熱した基板上で、酸化シリコン膜上にのみCu膜が堆積することが報告されている(Y. Hazuki, Proc. of 11th Symp. on Dry Process, p.173, Tokyo, (1989))。

酸化シリコン膜101上のみCuが堆積する性質を利用して、例えば次のようなパターン形成方法が考えられる

まず、第10図(a)に示すように、シリコン基板100上に形成された酸化シリコン膜101上に多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102を堆積し、その上にレジストパターン103を形成する。

そして、第10図(b)に示すように、このレジストパターンをマスクとしてこの多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102をエッチングし、レジストパターン103を除去する。

この状態で、第10図(c)に示すように、Cuアセチルアセトン型錯体を用い、200℃で～40

0℃に加熱した基板上の酸化シリコン膜101上に選択的にCu薄膜104を形成する。ここで、Cu薄膜104は、多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102上には形成されず、酸化シリコン膜101上にも選択的に形成される。この後、弗素(F)ラジカルを用いたドライエッチングにより多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102をエッチングすることにより、Cuのエッチングを行成することが可能である。

しかし、選択性の根拠が、化学結合(Cuアセチルアセにより生じる酸素を含有する、結合と、酸化シリコンのSi-O結合)同志の電気的な引き合いであるため、Cu-O結合が破壊される温度までCuアセチルアセトン錯体を加熱すると、選択性が崩れる。

このように、選択性を維持することと、酸素を含有しない高品質のCu膜を得るということとがトレードオフの関係にあり、酸素を含有しない高

品質のCu膜を選択的に堆積するのは本質的に困難であるという問題があった。

この問題は、Cu薄膜に限定されることなく、他の金属薄膜にもあてはまる問題であった。
(発明が解決しようとする課題)

このように、従来の方法では、酸素を含有しない高品質の金属薄膜を選択的に堆積するのは本質的に困難であるという問題があった。

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、酸素を含有しない高品質の金属薄膜を形成する方法を提供することを目的とする。

また本発明は、高品質の金属薄膜で凹部を選択的に埋め込む方法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

そこで本発明では、分解温度以下で溶融する性質を持つ金属化合物を出発物質として選び、この物質を溶剤に溶かして溶液の状態で塗布するか、蒸着するかまたはそのまま、基板上にのせ、不活性ガス、窒素または水素や一酸化炭素等還元性ガ

ス雰囲気下で、まず融点より僅かに高い程度の温度に加熱して溶融し、基板表面凹部等に流し込み、その後熱分解または光分解により金属を生成するようにしている。

すなわち本発明の第1では、基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成し、この膜を、溶融温度を通過して分解温度まで昇温し、前記金属化合物を熱分解して金属薄膜を形成するようにしている。

また本発明の第2では、凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成し、この膜を、金属化合物の溶融温度を通過して分解温度まで昇温し、金属化合物を熱分解して凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

本発明の第3では、凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成し、この膜をまず、金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して金属化合物を溶融せしめ、さらに分解温度以上に加

熱し熱分解して基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

望ましくは、この熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うようにしている。

さらに望ましくはこの熔融工程と熱分解工程は、少なくとも2回以上繰り返しておこなうようにしている。

さらに本発明の第4では、金属化合物を含む膜を熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、熔融せしめたのち、金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

本発明の第5では、凹凸を有する基板表面に、前述した金属化合物を含む膜を形成したのち、基板を真空容器内に設置し、気相からこの金属の薄膜を成長させながら、前記膜を、前記金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、さらにこの後金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

このような作用に加え、個々の発明では以下のような作用を有する。

すなわち本発明の第1では、金属化合物を含む膜を形成した後、熔融温度を通過して分解温度まで昇温し徐々に加熱するようにしているため、熔融温度で一旦熔融し、さらに分解温度に到達して金属化合物が分解する。

また本発明の第2では、凹凸のある基板を用いることにより、凹部に選択的に金属膜パターンを形成することができる。

本発明の第3では、膜をまず、金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して金属化合物を熔融せしめ、さらに分解温度以上に加熱し熱分解して基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしているため、同様に材料が融解すると、凹部に流れ込み、分解温度以上に加熱されて、熱分解し、この凹部内等に金属が選択性よく形成される。

望ましくは、この熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うことにより、膜中への酸素等の混入を抑

(作用)

本発明において重要なのは、分解温度以下で熔融する性質を持つ金属化合物を選定することである。

すなわち、加熱によっていきなり分解するようなものではなく、低い温度で一旦融解するような材料を用いる。

このような材料を基板表面に塗布などの方法で設置し、まず、融点よりもやや高い温度での加熱により材料が融解すると、凹凸のある基板では凹部等に流れ込む。

この状態で分解温度以上に加熱すると、熱分解により、この凹部内等に金属が析出する。

したがって、コンタクトホールやビアホールに作業性よく金属を埋め込むことが可能であるし、また、あらかじめ溝を形成しておくようにすれば、それにそって金属膜を形成することも可能である。

またこの熱分解条件等を最適にすることにより、極めて選択性よく、酸素や炭素の含有量の少ない高品質の金属膜を形成することができる。

制することができる。

さらに望ましくはこの熔融工程と熱分解工程とを、少なくとも2回以上繰り返しておこなうことにより、クラックの発生を抑制し、下地との密着性の高い金属膜を形成することができる。

また本発明の第4では、金属化合物を含む膜を熔融せしめたのち、金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしているため、材料に応じて照射波長を選択することにより、特定の結合を切断し、効率よく金属膜を形成する事が可能となる。また、光エネルギーによる励起を行っているため、熱分解に比べ低温下で分解することができる。

本発明の第5では、金属化合物の熔融工程で、同時に、CVD法などにより気相からこの金属の薄膜を成長させながら、金属化合物の熔融を行い、この後金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解するようにしているため、この場合も膜の隙間をCVD膜でうめることができクラックの

ない良好な金属膜を形成することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

第1図は本発明の薄膜形成方法の一実施例方法に用いられる薄膜形成装置の概略図である。

この薄膜形成装置は、真空容器1と、この真空容器内に設置されヒータ2等の加熱機構を具備した試料支持台3と、バルブ4を介して真空容器1内を真空排気する排気系5と、ガス導入系7とを具備し、試料支持台上に載置された基板6の表面に銅薄膜を形成するものである。

まず、被処理基板を作成する。

シリコン基板11に対して水素燃焼酸化を行い、膜厚8000Åの酸化シリコン膜12を形成し、これをフォトリソグラフィ法により形成したレジストパターンをマスクとして CHF_3 を用いた反応性イオンエッチングを用いて酸化シリコン膜12をパターニングしライン&スペースパターン、コンタクトホールなどを有するパターンを形成す

る。この後酸素プラズマアッシングによってレジストパターンを除去する(第2図(a))。

このようにして酸化シリコン膜のパターン12の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$)のクロロホルム飽和溶液を塗布し、40℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

まず、真空容器1内を一旦真空にしたのち、ガス導入系7から一酸化炭素を導入し760 Torrの保持して、試料台の加熱を開始する。

そして、ヒータ2を用いて基板を370℃まで30分かけて徐々に加熱した後、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第2図(b)に示すように凹部に銅膜13が良好に埋め込まれる。

この膜3を二次イオン質量分析器で分析した結果を第3図に示す。この図からも明らかなように、

Cuの他にCが観察され、不純物を含有するものの、銅膜が良好に形成されていることが分かる。

さらに、この膜のX線回折チャートを図4に示す。この結果、回折ピークが認められ、この膜は多結晶銅膜であることがわかる。

次に、この実施例で用いたステアリン酸銅の熱特性を測定した。この結果を図5に示す。

曲線aはDTA曲線であり、下向きのピークは吸熱反応を示す。この結果から、ステアリン酸銅は120℃で溶融し、180℃で分解が始まることがわかる。

曲線bはTG曲線であり、分析試料の重量減少を示す。この結果から、ステアリン酸銅は、180℃付近から重量減少が始まり、300℃付近で急激な重量減少は停止し、それ以上では緩やかな重量減少となる。このことは、180℃以上で熱分解が始まることを示す。320℃での重量減少率は83%である。ステアリン酸銅中での銅の分解の割合は10%なので、320℃で分解しても、なお7%の不純物が残留することがわかる。

この結果から、ステアリン酸銅を溶融させるための第1の加熱温度は120℃以上、180℃以下であることが必要であり、熱分解をさせるための第2の加熱温度は320℃以上であることが望ましいことがわかる。

また、この実施例において、溶融および分解により金属膜を形成した後、さらに金属薄膜の溶融温度以上に加熱し、一旦溶融せしめて隙間等を埋め、下地との密着性を高めることができる。

実施例2

次に本発明の第2の実施例として、第6図に示すように、真空容器にマイクロ波放電機構を設けた薄膜形成装置を用いた方法について説明する。

この装置では、第1図に示した薄膜形成装置の構成に加え、薄膜形成室としての真空容器1の一端にポート10を介してアルミナ製の放電管8が設けられており、この放電管8の一端に設けられたガス導入系7から水素を導入しつつ、放電管8のまわりを囲むエベンソン型空洞共振器9にマイ

クロ源20から供給されるマイクロ波によってマイクロ波放電を起こして、水素を助起し、発生した水素プラズマを、真空容器1内の試料載置台3に載置された被処理基板6上に導くようにしたのである。他部については、第1図に示した薄膜形成装置と同様に形成されている。

ここで、導入されるマイクロ波の周波数は2.45GHzである。

この装置を用いて銅の薄膜を形成する方法について説明する。

まず、実施例1で用意したのと同様の第2図(a)に示したような被処理基板を用意する。すなわち、酸化シリコン膜のパターン2の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$)のクロロホルム飽和溶液を塗布し、40℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第6図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そしてまず、真空容器1内を一旦真空にしたの

ち、ガス導入系7から水素を導入し圧力を3 Torrの保持して、100 Wのマイクロ波を供給し、放電させた。

そして、ヒータ2を用いて基板を370℃まで30分かけて徐々に加熱した後、370℃で30分間維持し、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第2図(b)に示したのと同様の銅膜3が良好に埋め込まれる。

この様にして得られた膜をSIMS分析した結果、前記一酸化炭素雰囲気中で分解した結果に比較して、炭素の含有量が数分の1に減少した。

このように、この方法ではより高品質の膜を得ることができる。

このように不純物の含有量が低減されるのは、活性な水素原子がステアリン酸銅中の酸素や炭素原子と反応しやすいためである。

なお、この例では、ダウンフロー型装置を用いてマイクロ波放電により発生した水素原子を作用させる方法について説明したが、バレル型や平行

平板型プラズマ装置を用いたプラズマ中で加熱分解するようにしてもよい。

実施例3

次に、本発明の第3の実施例について説明する。

前記第1の実施例では、ステアリン酸銅膜を形成したのち、熔融温度を通過するように昇温して金属化合物の分解温度まで加熱した例について説明したが、以下の例では一旦、融点以上分解温度以下で所定の時間加熱し、その後、長時間分解温度以上に加熱する2段階の加熱工程を行う例について説明する。

すなわち、実施例1および2と同様にして、酸化シリコン膜のパターン2の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$)のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

まず、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空

排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760 Torrの保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第7図に示すように凹部内に銅膜3が良好に埋め込まれる。

凹凸の埋め込み形状は、一時に分解温度まで加熱した場合に比較してほとんど差はないが、メモリデバイスのセル部分と周辺回路部との境界のような広い領域での埋め込み形状が改善されている。

また、熔融工程と熱分解工程とを、少なくとも2回以上繰り返して行うことにより、クラックの発生を抑制し、下地との密着性の高い金属膜を形成することができる。また、このとき、熔融工程で終了すると前記第1の実施例と同様に下地との密着性を高めることができる。さらにまた、ステアリン酸銅薄膜にAu, Gaなどの低融点金属を

融解しながら分解し、膜の隙間を低融点金属で埋めて、クラックのない良好な金属膜を形成することができる。

実施例 4

次に、本発明の第4の実施例について説明する。

この例では、銅膜の密着性を向上させるために、銅膜形成後、さらに銅の融点まで加熱する工程を付加するものである。

まず、第8図(a)に示すように、シリコン基板80の表面にタングステンシリサイド(WSi)膜からなる配線パターン81を形成したのち、層間絶縁膜82としての酸化シリコン膜を堆積し、エッチバックを行い、平坦化する。そしてこの上に、減圧CVD法により膜厚6000Åの多結晶シリコン膜83を堆積し、反応性イオンエッチングにより断面垂直形状となるようにパターニングした。レジストの除去は酸素プラズマアッシングによって行った。

この後、実施例3と同様に、この基板の表面に

ステアリン酸銅($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$)のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760Torrに保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した(第8図(b))。

この後、さらに拡散炉に導入し、水素雰囲気下で1100℃60分の加熱を行う。

このようにして形成された銅膜84は極めて密着性の高いものとなっている。

なお、比較のために、1100℃60分の加熱前に取り出したものは銅膜の剥がれが生じている。

この方法では、銅膜形成後、銅の融点以上の温

度に加熱する工程を付加しているため、膜と下地基板との密着性を向上し、剥がれやクラックの発生を低減することができる。

実施例 5

次に、本発明の第5の実施例について説明する。

第9図は本発明第5の実施例の薄膜形成方法に用いられる薄膜形成装置の概略図である。

この薄膜形成装置は、長い石英管からなる真空容器91と、この真空容器の外側の一端近傍に巻回された第1のヒータ92aと、多端近傍に巻回された第2のヒータ92bと、試料支持台93と、真空容器91内を真空排気する排気系95と、ガス導入系97とを具備し、試料支持台上に載置された基板の表面に銅薄膜を形成するものである。98aは第1のヒータ92aを駆動するための電源、98bは第2のヒータ92bを駆動するための電源であり、第1のヒータ92aは130℃に、第2のヒータ92bは370℃に加熱されるようになっている。

次に、この装置を用いて銅薄膜を形成する方法について説明する。

まず、実施例3および4と同様に、この基板の表面にステアリン酸銅($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$)のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第9図に示した薄膜形成装置の試料載置台93に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760Torrに保持する。

そして、第1のヒータ92aおよび第2のヒータ92bの加熱を開始し、それぞれ130℃および370℃まで上昇させる。この状態で前記基板の載置された試料載置台93を第1のヒータ92aの領域に移動し、まず5分間放置する。

ついで、試料載置台93を第2のヒータ92bの領域に移動し、10分間放置する。

この操作を3回繰り返す。

このようにして形成された銅膜はクラックの発

生もなく極めて密着性の高いものとなっている。

実施例6

実施例4では銅膜の形成後、銅の融点以上に加熱し、密着性を高める方法について説明したが、既にアルミニウムのような低融点金属が形成されているような場合には、この処理は不可能である。

このように高温処理を行うことのできない場合の方法について説明する。

まず実施例4と同様基板の表面にステアリン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 1.0×10^{-4} Torr まで真空排気したのち、ガス導入系7から水素希釈された5%のシラン (SiH_4) を導入し700 Torrに保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を1

30℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、450℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして形成された銅膜は極めて密着性の高いものとなっている。

これは、分解工程で、シランを導入しCVDを行いシリコン合金でクラックを埋めながら、膜を形成するようにしているためである。

なお、以上の実施例では、ステアリン酸銅を用いた例について説明したが、これに限定されることなく、ビリジン化合物など、分解温度以下で熔融する性質を有する化合物であれば、適用可能である。

また、生成する金属膜中に残留する不純物をできるだけ少なく抑えるためには、フェニル銅、チオフェニル銅など、金属原子に大きな有機置換基が結合した化合物の方が望ましい。大きな有機置換基が結合した金属化合物の場合、金属原子と有機置換基の間で結合が切れやすいためである。

このように、照射光の波長を選択することにより、適切な位置で結合を切断することができ、所望の組成の膜を形成することができる。

さらにまた、金属原子もCuに限定されるものではなく、同様な性質を有する化合物が存在する金属であれば同様の方法で形成することが可能である。例えばステアリン酸アルミニウムを用いてアルミニウムを形成したり、ステアリン酸ニッケルやステアリン酸コバルトを用いればニッケルやコバルトを形成することができる。また、これらの熱分解をシラン雰囲気中で行うようにすれば、ニッケルシリサイドやコバルトシリサイドを形成することもできる。

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明の方法によれば、分解温度以下で熔融する金属化合物を出発物質として選び、この物質を基板上にのせ、まず融点より僅かに高い程度の温度に加熱して熔融し、凹部等に流し込み、こののち熱分解または光分解により金属を生成するようにしているため、高品

実施例7

最後に本発明の第7の実施例として、熱分解に代えて光分解を用いた例について説明する。

この例では、チオフェニル銅 ($\text{CuC}_6\text{H}_5\text{S}$) を材料として用い、以下の実施例と同様に基板の表面に有機溶剤に溶かした溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上で溶媒を蒸発させチオフェニル銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、チオフェニル銅を分解せしめるための波長の光を30分間照射して加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして形成された銅膜は極めて高品質のものとなっている。

これは、分解工程で、光励起を行い、膜を形成するようにしているためである。

質で信頼性の高い薄膜パターンを形成することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

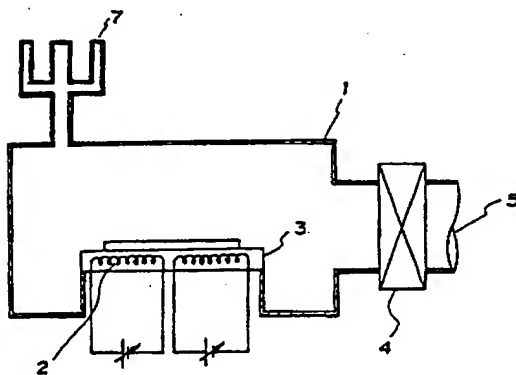
第1図は本発明の第1の実施例で用いられる薄膜形成装置を示す図、第2図(a)および第2図(b)は本発明の第1の実施例の薄膜形成工程を示す図、第3図は第1の実施例で形成された銅膜を二次イオン質量分析器で分析した結果を示す図、第4図はこの銅膜のX線回折チャートを示す図、第5図はこの実施例で用いたステアリン酸銅の熱特性を測定した結果を示す図、第6図は本発明の第3の実施例で用いられる薄膜形成装置を示す図、第7図は本発明の第3の実施例で形成された銅膜の断面を示す図、第8図は本発明の第4の実施例の薄膜形成工程を示す図、第9図は本発明の第5の実施例の薄膜形成装置を示す図、第10図は従来例の薄膜形成工程を示す図である。

1…真空容器、2…ヒータ、3…試料支持台、
4…バルブ、5…排気系、6…基板、7…ガス導入系、8…放電管、9…エベンソン型空洞共振器、

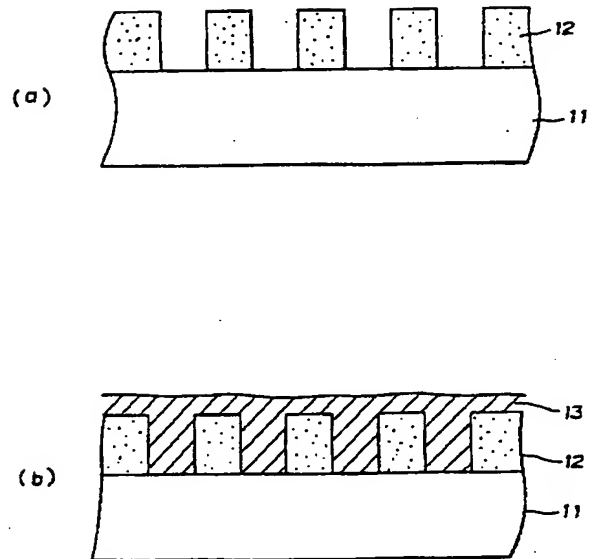
10…ポート、11…シリコン基板、12…酸化シリコン膜、13…銅膜、20…マイクロ源、80…シリコン基板、81…配線パターン、82…層間絶縁膜、83…多結晶シリコン膜、84…銅膜、91…真空容器、92a…第1のヒータ、92b…第2のヒータ、93…試料支持台、95…排気系、97…ガス導入系、98a、98b…電源。

代理人弁理士

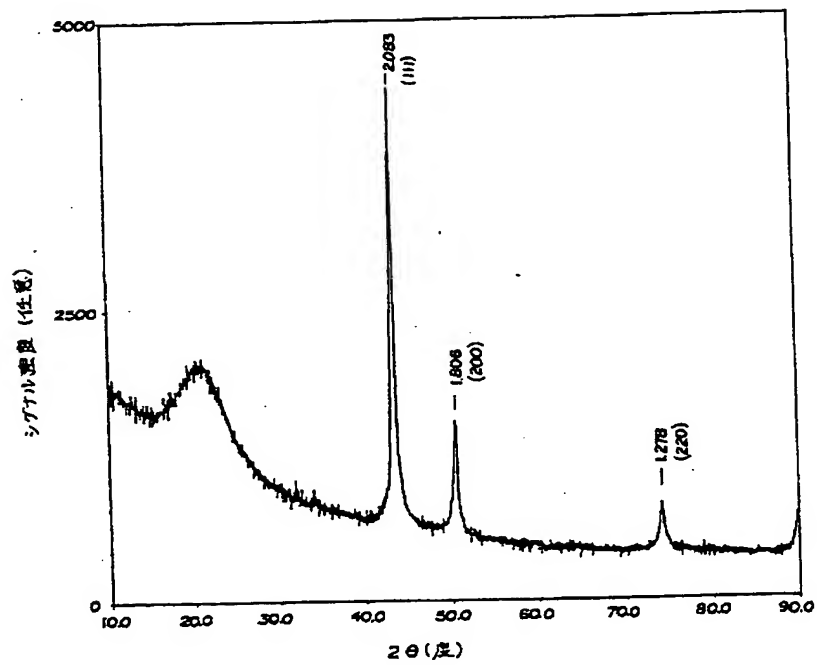
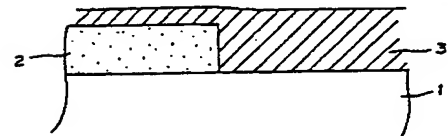
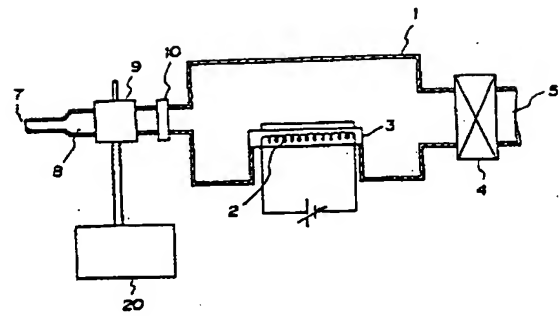
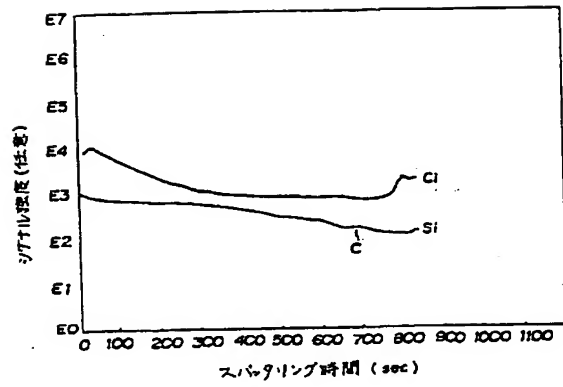
木村高久



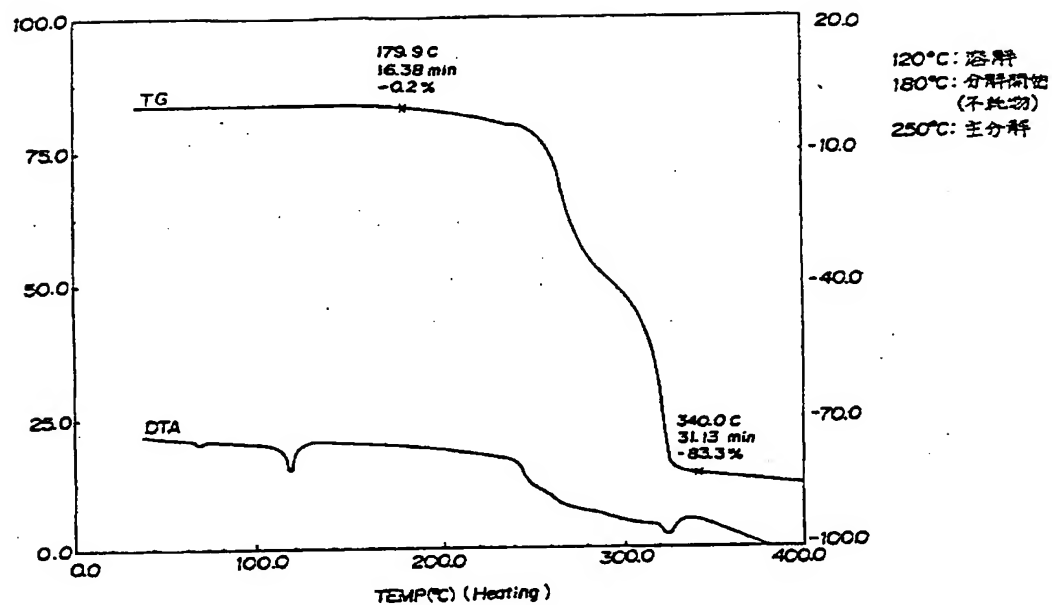
第1図



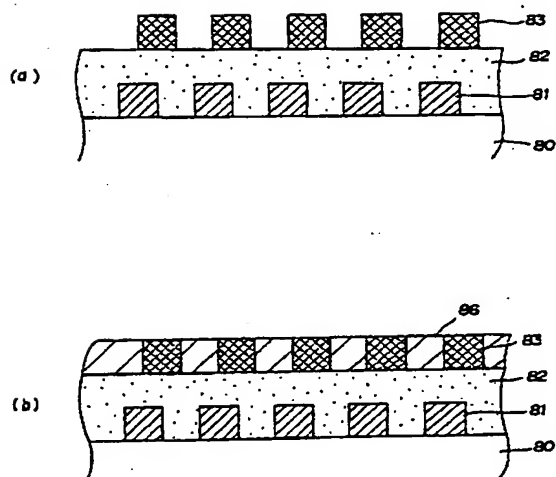
第2図



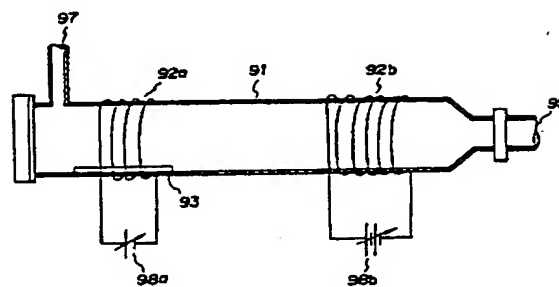
第 4 図



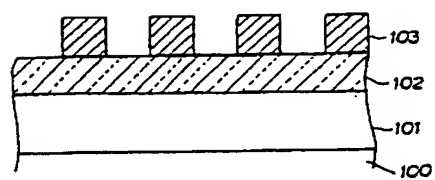
第 5 図



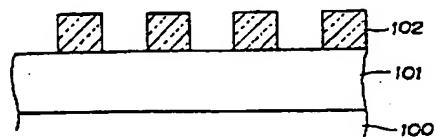
第 8 図



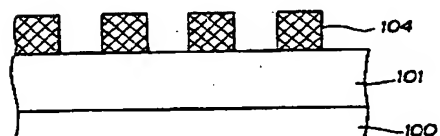
第 9 図



(a)



(b)



(c)

第 10 図

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2980645号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月22日

(24) 登録日 平成11年(1999)9月17日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
H01L 21/288		H01L 21/288	Z
C23C 18/08		C23C 18/08	
H01L 21/28	301	H01L 21/28	301 S
			301 Z
21/3205		21/88	M
請求項の数 7 (全11頁)			

(21) 出願番号 特願平2-159087

(22) 出願日 平成2年(1990)6月18日

(65) 公開番号 特開平4-53132

(43) 公開日 平成4年(1992)2月20日

審査請求日 平成9年(1997)5月15日

(73) 特許権者 999999999
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 有門 経敏
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式
会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 岡野 晴雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式
会社東芝総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 木村 高久

審査官 土屋 知久

(56) 参考文献 特開 平2-152237 (J P, A)
特開 昭56-110201 (J P, A)
特開 昭60-140882 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属薄膜の形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】凹部を有する基板表面に、分解温度以下の温度で溶融する金属化合物を堆積する工程と、前記堆積した金属化合物を加熱溶融し、この溶融した状態で該金属化合物を前記基板の前記凹部に充填する工程と、前記凹部に充填した金属化合物を熱分解して金属薄膜を形成する工程とを具備することを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項2】凹部を有する基板表面に、分解温度以下の温度で溶融する金属化合物を堆積する工程と、前記堆積した金属化合物を該金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して、該金属化合物を溶融する溶融工程と、前記溶融した金属化合物を該金属化合物の分解温度以上

2

の温度でさらに加熱して、前記凹部に金属薄膜を形成する熱分解工程とを具備することを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【請求項3】前記熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項2記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項4】前記溶融工程と前記分解工程は、少なくとも2回以上繰り返して行うことを特徴とする請求項2または請求項3記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項5】前記金属化合物を構成する金属は銅であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の金属薄膜の形成方法。

【請求項6】前記金属化合物の堆積は、粉末状の金属化合物を溶媒中に溶かしたものを前記基板

上に塗布して行う

ことを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の金属薄膜の形成方法。

・【請求項7】凹凸を有する基板表面に、分解温度以下の温度で溶融する金属化合物を含む膜を形成する化合物膜形成工程と、

前記膜を前記金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して、前記金属化合物を溶融する溶融工程と、

前記金属化合物に光を照射して該金属化合物を光分解し、前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する光分解工程と

を具備することを特徴とする金属薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属薄膜の形成方法に係り、特に、金属化合物から分解により金属薄膜を形成する方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、半導体装置の高集積化に伴い、回路の微細化は進む一方であり、配線においても微細化および多層化が急速に進められている。

配線材料としては、比抵抗が $2.75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と低いことから、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金が広く用いられている。

しかしながら、このようなアルミニウムを主成分とするアルミニウム合金等の配線材料においては、配線の微細化により電流密度が増加することに起因してエレクトロマイグレーションによる断線の問題がますます深刻となってきた。

また、配線にかかる熱ストレスによるストレスマイグレーションも問題となってきた。

そこでアルミニウムよりも低い比抵抗を有し、かつアルミニウムよりも融点が高く、さらにエレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションに優れた銅あるいは銅を主成分とする配線が検討され始めている。

従来、銅あるいは銅合金薄膜の形成は、アルミニウムと同様スパッタ法により行われてきた。しかしながら、銅配線の微細化および多層化がますます進んできた現状では、スパッタ法における本質的な段差被覆性の悪さのために配線の断線が生じ易くなり、半導体装置の信頼性低下の原因となるという問題があった。

また、配線を形成するためにはいうまでもないことであるが、イオンミリング法等を用いたエッチングが必要である。イオンミリングは、不活性ガスのスパッタリング効果を利用したエッチングであるため、表面からスパッタリングされたCu粒子は、パターン側壁に付着しパターン形成を阻害する。また、エッチングチャンバーの壁面にも付着し、剥がれてゴミの原因となる。

一方、反応性イオンエッチングは、ハロゲンを含む

る反応性ガスのプラズマを利用し、蒸気圧の高い化合物に変えて系外に排気するエッチング技術であるが、Cuの化合物には蒸気圧の高い材料がない。最も蒸気圧の高い塩化物でさえも、通常の意味でのエッチングを行うためには、基板を 350°C 以上に加熱する必要がある（星野他、第36回応用物理学会講演予稿集 p. 5701p-L-1、千葉、(1989)）。しかし、 350°C 以上に加熱された基板から脱離したCu塩化物は、加熱されていないチャンバーの壁面に付着して、イオンミリングと同様にゴミの問題が起こる。これを避けるためには、チャンバーそのものを加熱する必要があるが、基板の搬送等を考慮した場合、量産エッチング装置を実現するのは極めて困難である。さらに、このような高温に絶え得るエッチングマスク材料の問題もあり、エッチングでCu配線を形成するのは技術的に困難な問題が多い。

そこで、エッチングによる配線形成に代わる方法として、必要な場所にだけCu膜を形成するいわゆる選択CVD法が提案されている。

この方法は、比較的蒸気圧の高いCuアセチルアセトン型錯体を用い、 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱した基板上で、酸化シリコン膜上のみCu膜が堆積することが報告されている（Y. Hazuki, Proc. of 11th Symp. on Dry Process, p. 173, Tokyo, (1989)）。

酸化シリコン膜101上のみCuが堆積する性質を利用して、例えば次のようなパターン形成方法が考えられる

まず、第10図(a)に示すように、シリコン基板100上に形成された酸化シリコン膜101上に多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102を堆積し、その上にレジストパターン103を形成する。

そして、第10図(b)に示すように、このレジストパターンをマスクとしてこの多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102をエッチングし、レジストパターン103を除去する。

この状態で、第10図(c)に示すように、Cuアセチルアセトン型錯体を用い、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱した基板上の酸化シリコン膜101上に選択的にCu薄膜104を形成する。ここで、Cu薄膜104は、多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102上には形成されず、酸化シリコン膜101上のみ選択的に形成される。この後、弗素

(F)ラジカルを用いたドライエッチングにより多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102をエッチング除去することにより、Cuのエッチングを行うことなく配線を形成することが可能である。

しかし、選択性の根源が、結合に極性を有する化学結合（Cuアセチルアセトン型錯体の熱分解により生じる酸素を含有する中間体のCu-O結合と、酸化シリコンのSi-O結合）同志の電気的な引き合いであるため、Cu-O結合が破壊される温度までCuアセチルアセトン錯体を加熱すると、選択性が崩れる。

このように、選択性を維持することと、酸素を含有し

5

ない高品質のCu膜を得るということがトレードオフの関係にあり、酸素を含有しない高品質のCu膜を選択的に堆積するのは本質的に困難であるという問題があった。

この関係は、Cu薄膜に限定されることなく、他の金属薄膜にもあてはまる問題であった。

(発明が解決しようとする課題)

このように、従来の方法では、酸素を含有しない高品質の金属薄膜を選択的に堆積するのは本質的に困難であるという問題があった。

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、酸素を含有しない高品質の金属薄膜を形成する方法を提供することを目的とする。

また本発明は、高品質の金属薄膜で凹部を選択的に埋め込む方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

そこで本発明では、分解温度以下で溶融する性質を持つ金属化合物を出発物質として選び、この物質を溶剤に溶かして溶液の状態で塗布するか、蒸着するかまたはそのまま、基板上にのせ、不活性ガス、窒素または水素や一酸化炭素等還元性ガス雰囲気下で、まず融点より僅かに高い程度の温度に加熱して溶融し、基板表面凹部等に流し込み、その後熱分解または光分解により金属を生成するようにしている。

すなわち、上記目的を達成するため、請求項 1 記載の発明は、凹部を有する基板表面に、分解温度以下の温度で溶融する金属化合物を堆積する工程と、前記堆積した金属化合物を加熱溶融し、この溶融した状態で該金属化合物を前記基板の前記凹部に充填する工程と、前記凹部に充填した金属化合物を熱分解して金属薄膜を形成する工程とを具備することを特徴とする。

また、請求項 2 記載の発明は、凹部を有する基板表面に、分解温度以下の温度で溶融する金属化合物を堆積する工程と、前記堆積した金属化合物を該金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して、該金属化合物を溶融する溶融工程と、前記溶融した金属化合物を該金属化合物の分解温度以上の温度でさらに加熱して、前記凹部に金属薄膜を形成する熱分解工程とを具備することを特徴とする。

また、請求項 3 記載の発明は、請求項 2 記載の発明において、前記熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うことを特徴とする。

また、請求項 4 記載の発明は、請求項 2 または請求項 3 記載の発明において、前記溶融工程と前記分解工程は、少なくとも 2 回以上繰り返して行うことを特徴とする。

また、請求項 5 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の発明において、前記金属化合物を構成する金属は銅であることを特徴とする。

また、請求項 6 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 5

6

のいずれか 1 項に記載の発明において、前記金属化合物の堆積は、粉末状の金属化合物を溶媒中に溶かしたものを前記基板上に塗布して行うことを特徴とする。

また、請求項 7 記載の発明は、凹凸を有する基板表面に、分解温度以下の温度で溶融する金属化合物を含む膜を形成する化合物膜形成工程と、前記膜を前記金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して、前記金属化合物を溶融する溶融工程と、前記金属化合物に光を照射して該金属化合物を光分解し、前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する光分解工程とを具備することを特徴とする。

(作用)

本発明において重要なのは、分解温度以下で溶融する性質を持つ金属化合物を選定することである。

すなわち、加熱によっていきなり分解するようなものではなく、低い温度で一旦融解するような材料を用いる。

このような材料を基板表面に塗布などの方法で載置し、まず、融点よりもやや高い温度での加熱により材料が融解すると、凹凸のある基板では凹部等に流れ込む。

この状態で分解温度以上に加熱すると、熱分解により、この凹部内等に金属が析出する。

したがって、コンタクトホールやビアホールに作業性よく金属を埋め込むことが可能であるし、また、あらかじめ溝を形成しておくようにすれば、それにそって金属膜を形成することも可能である。

またこの熱分解条件等を最適にすることにより、極めて選択性よく、酸素や炭素の含有量の少ない高品質の金属膜を形成することができる。

このような作用に加え、個々の発明では以下のような作用を有する。

すなわち本発明の第 1 では、金属化合物を含む膜を形成した後、溶融温度を通過して分解温度まで升温し徐々に加熱するようにしているため、溶融温度で一旦溶融し、さらに分解温度に到達して金属化合物が分解する。

また本発明の第 2 では、凹凸のある基板を用いることにより、凹部に選択的に金属膜パターンを形成することができる。

本発明の第 3 では、膜をまず、金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して金属化合物を溶融せしめ、さらに分解温度以上に加熱し熱分解して基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしているため、同様に材料が融解すると、凹部に流れ込み、分解温度以上に加熱されて、熱分解し、この凹部内等に金属が選択性よく形成される。

望ましくは、この熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うことにより、膜中への酸素等の混入を抑制することができる。

さらに望ましくはこの溶融工程と熱分解工程とを、少なくとも 2 回以上繰り返しておこなうことにより、クラ

ックの発生を抑制し、下地との密着性の高い金属膜を形成することができる。

また本発明の第 4 では、金属化合物を含む膜を溶融せしめたのち、金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしているため、材料に応じて照射波長を選択することにより、特定の結合を切断し、効率よく金属膜を形成する事が可能となる。また、光エネルギーによる励起を行っているため、熱分解に比べ低温下で分解することができる。

本発明の第 5 では、金属化合物の溶融工程で、同時に、CVD法などにより気相からこの金属の薄膜を成長させながら、金属化合物の溶融を行い、この後金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解するようにしているため、この場合も膜の隙間をCVD膜でうめることができクラックのない良好な金属膜を形成することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

第 1 図は本発明の薄膜形成方法の一実施例方法に用いられる薄膜形成装置の概略図である。

この薄膜形成装置は、真空容器 1 と、この真空容器内に設置されヒータ 2 等の加熱機構を具備した試料支持台 3 と、バルブ 4 を介して真空容器 1 内を真空排気する排気系 5 と、ガス導入系 7 とを具備し、試料支持台上に載置された基板 6 の表面に銅薄膜を形成するものである。

まず、被処理基板を作成する。

シリコン基板 11 に対して水素熱酸化を行い、膜厚 8000 Å の酸化シリコン膜 12 を形成し、これをフォトリソグラフィ法により形成したレジストパターンをマスクとして CHF_3 を用いた反応性イオンエッチングを用いて酸化シリコン膜 12 をパターニングしライン & スペースパターン、コンタクトホールなどを有するパターンを形成する。この後酸素プラズマアッシングによってレジストパターンを除去する (第 2 図 (a))。

このようにして酸化シリコン膜のパターン 12 の形成されたシリコン基板 1 の表面に、ステアリン酸銅 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$)₂ のクロロホルム飽和溶液を塗布し、40℃ に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第 1 図に示した薄膜形成装置の試料載置台 3 に設置する。

まず、真空容器 1 内を一旦真空にしたのち、ガス導入系 7 から一酸化炭素を導入し 760 Torr の保持して、試料台の加熱を開始する。

そして、ヒータ 2 を用いて基板を 370℃ まで 30 分かけて徐々に加熱した後、370℃ で 30 分間加熱したのち、ヒータ 2 の加熱を停止して試料台 3 を自然に冷却した。

このようにして、第 2 図 (b) に示すように凹部内に銅膜 13 が良好に埋め込まれる。

この膜 3 を二次イオン質量分析器で分析した結果を第 3 図に示す。この図からも明らかなように、Cu の他に C が観察され、不純物を含有するものの、銅膜が良好に形成されていることが分かる。

さらに、この膜の X 線解析チャートを第 4 図に示す。この結果、回折ピークが認められ、この膜は多結晶銅膜であることがわかる。

次に、この実施例で用いたステアリン酸銅の熱特性を測定した。この結果を第 5 図に示す。

10 曲線 a は DTA 曲線であり、下向きのピークは吸熱反応を示す。この結果から、ステアリン酸銅は 120℃ で溶融し、18℃ で分解が始まることがわかる。

20 曲線 b は TG 曲線であり、分析試料の重量減少を示す。この結果から、ステアリン酸銅は、180℃ 付近から重量減少が始まり、300℃ 付近で急激な重量減少は停止し、それ以上では穏やかな重量減少となる。このことは、180℃ 以上で熱分解が始まることを示す。320℃ での重量減少率は 83% である。ステアリン酸銅中での銅の分解の割合は 10% なので、320℃ で分解しても、なお 7% の不純物が残留することがわかる。

この結果から、ステアリン酸銅を溶融させるための第 1 の加熱温度は 120℃ 以上、180℃ 以下であることが必要であり、熱分解をさせるための第 2 の加熱温度は 320℃ 以上であることが望ましいことがわかる。

また、この実施例において、溶融および分解により金属膜を形成した後、さらに金属薄膜の溶融温度以上に加熱し、一旦溶融せしめて隙間等を埋め、下地との密着性を高めることができる。

実施例 2

30 次に本発明の第 2 の実施例として、第 6 図に示すように、真空容器にマイクロ波放電機構を設けた薄膜形成装置を用いた方法について説明する。

この装置では、第 1 図に示した薄膜形成装置の構成に加え、薄膜形成室としての真空容器 1 の一端にポート 10 を介してアルミナ製の放電管 8 が設けられており、この放電管 8 の一端に設けられたガス導入系 7 から水素を導入しつつ、放電管 8 のまわりを囲むエベンソン型空洞共振器 9 にマイクロ波源 20 から供給されるマイクロ波によってマイクロ波放電を起こして、水素を励起し、発生した水素プラズマを、真空容器 1 内の試料載置台 3 に載置された被処理基板 6 上に導くようにしたものである。他部については、第 1 図に示した薄膜形成装置と同様に形成されている。

ここで、導入されるマイクロ波の周波数は 2.45 GHz である。

この装置を用いて銅の薄膜を形成する方法について説明する。

50 まず、実施例 1 で用意したのと同様の第 2 図 (a) に示したような被処理基板を用意する。すなわち、酸化シリコン膜のパターン 2 の形成されたシリコン基板 1 の表

面に、ステアリン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、40℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第6図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そしてまず、真空容器1内を一旦真空にしたのち、ガス導入系7から水素を導入し圧力を3Torrの保持して、100Wのマイクロ波を供給し、放電させた。

そして、ヒータ2を用いて基板を370℃まで30分かけて徐々に加熱した後、370℃で30分間維持し、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第2図(b)に示したのと同様の銅膜3が良好に埋め込まれる。

この様にして得られた膜をSIMS分析した結果、前記一酸化炭素雰囲気中で分解した結果に比較して、炭素の含有量が数分の1に減少した。

このように、この方法ではより高品質の膜を得ることができる。

このように不純物の含有量が低減されるのは、活性な水素原子がステアリン酸銅中の酸素や炭素原子と反応しやすいためである。

なお、この例では、ダウンフロー型装置を用いてマイクロ波放電により発生した水素原子を作用させる方法について説明したが、パレル型や平行平板型プラズマ装置を用いたプラズマ中で加熱分解するようにしてもよい。

実施例3

次に、本発明の第3の実施例について説明する。

前記第1の実施例では、ステアリン酸銅膜を形成したのち、熔融温度を通過するように昇温して金属化合物の分解温度まで加熱した例について説明したが、以下の例では一旦、融点以上分解温度以下で所定の時間加熱し、その後、長時間分解温度以上に加熱する2段階の加熱工程を行う例について説明する。

すなわち、実施例1および2と同様にして、酸化シリコン膜のパターン2の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

まず、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760Torrの保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第7図に示すように凹部内に銅膜3が良好に埋め込まれる。

凹凸の埋め込み形状は、一時に分解温度まで加熱した場合に比較してほとんど差はないが、メモリデバイスのセル部分と周辺回路部との境目のような広い領域での埋

め込み形状が改善されている。

また、熔融工程と熱分解工程とを、少なくとも2回以上繰り返して行うことにより、クラックの発生を抑制し、下地との密着性の高い金属膜を形成することができる。また、このとき、熔融工程で終了すると前記第1の実施例と同様に下地との密着性を高めることができる。さらにまた、ステアリン酸銅薄膜にAl, Gaなどの低融点金属を融解しながら分解し、膜の隙間を低融点金属で埋めて、クラックのない良好な金属膜を形成することができる。

実施例4

次に、本発明の第4の実施例について説明する。

この例では、銅膜の密着性を向上させるために、銅膜形成後、さらに銅の融点まで加熱する工程を付加するものである。

まず、第8図(a)に示すように、シリコン基板80の表面にタングステンシリサイド (WSi) 膜からなる配線パターン81を形成したのち、層間絶縁膜82としての酸化シリコン膜を堆積し、エッチバックを行い、平坦化する。そしてこの上に、減圧CVD法により膜厚6000Åの多結晶シリコン膜83を堆積し、反応性イオンエッチングにより断面垂直形状となるようにパターニングした。レジストの除去は酸素プラズマアッシングによって行った。

この後、実施例3と同様に、この基板の表面にステアリン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760Torrに保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、370℃で3分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した(第8図(b))。

この後、さらに拡散炉に導入し、水素雰囲気下で1100℃60分の加熱を行う。

このようにして形成された銅膜84は極めて密着性の高いものとなっている。

なお、比較のために、1100℃60分の加熱前に取り出したものは銅膜の剥がれが生じている。

この方法では、銅膜形成後、銅の融点以上の温度に加熱する工程を付加しているため、膜と下地基板との密着性を向上し、剥がれやクラックの発生を低減することができる。

実施例5

次に、本発明の第5の実施例について説明する。

第9図は本発明第5の実施例の薄膜形成方法に用いられる薄膜形成装置の概略図である。

この薄膜形成装置は、長い石英管からなる真空容器91と、この真空容器の外側の一端近傍に巻回された第1のヒータ92aと、多端近傍に巻回された第2のヒータ92bと、試料支持台93と、真空容器91内を真空排気する排気系95と、ガス導入系97とを具備し、試料支持台上に載置された基板の表面に銅薄膜を形成するものである。98aは第1のヒータ92aを駆動するための電源、98bは第2のヒータ92bを駆動するための電源であり、第1のヒータ92aは130℃に、第2のヒータ92bは370℃に加熱されるようになっている。

次に、この装置を用いて銅薄膜を形成する方法について説明する。

まず、実施例3および4と同様に、この基板の表面にステアリン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第9図に示した薄膜形成装置の試料載置台93に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760 Torrに保持する。

そして、第1のヒータ92aおよび第2のヒータ92bの加熱を開始し、それぞれ130℃および370℃まで上昇させる。この状態で前記基板の載置された試料載置台93を第1のヒータ92aの領域に移動し、まず5分間放置する。

ついで、試料載置台93を第2のヒータ92bの領域に移動し、10分間放置する。

この操作を3回繰り返す。

このようにして形成された銅膜をクラックの発生もなく極めて密着性の高いものとなっている。

実施例6

実施例4では銅膜の形成後、銅の融点以上に加熱し、密着性を高める方法について説明したが、既にアルミニウムのような低融点金属が形成されているような場合には、この処理は不可能である。

このように高温処理を行うことのできない場合の方法について説明する。

まず実施例4と同様基板の表面にステアリン酸銅 ($\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 10^{-3} Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素希釈された5%のシラン (SiH_4) を導入し700 Torrに保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を升温し、450℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして形成された銅膜を極めて密着性の高いものとなっている。

これは、分解工程で、シランを導入しCVDを行いシリコン合金でクラッチを埋めながら、膜を形成するようにしているためである。

なお、以上の実施例では、ステアリン酸銅を用いた例について説明したが、これに限定されることなく、ピリジン化合物など、分解温度以下で溶融する性質を有する化合物であれば、適用可能である。

また、生成する金属膜中に残留する不純物をできるだけ少なく抑えるためには、フェニル銅、チオフェニル銅など、金属原子に大きな有機置換基が結合した化合物の方が望ましい。大きな有機置換基が結合した金属化合物の場合、金属原子と有機置換基の間で結合が切れやすいためである。

実施例7

最後に本発明の第7の実施例として、熱分解に代えて光分解を用いた例について説明する。

この例では、チオフェニル銅 ($\text{CuC}_6\text{H}_4\text{S}$) を材料として用い、以下の実施例と同様に基板の表面に有機溶剤に溶かした溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上で溶媒を蒸発させチオフェニル銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を升温し、チオフェニル銅を分解せしめるための波長の光を30分間照射して加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして形成された銅膜は極めて高品質のものとなっている。

これは、分解工程で、光励起を行い、膜を形成するようになっているためである。

このように、照射光の波長を選択することにより、適切な位置で結合を切断することができ、所望の組成の膜を形成することができる。

さらにまた、金属原子もCuに限定されるものではなく、同様な性質を有する化合物が存在する金属であれば同様の方法で形成することが可能である。例えばステアリン酸アルミニウムを用いてアルミニウムを形成したり、ステアリン酸ニッケルやステアリン酸コバルトを用いればニッケルやコバルトを形成することができる。また、これらの熱分解をシラン雰囲気中で行うようにすれば、ニッケルシリサイドやコバルトシリサイドを形成することもできる。

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明の方法によれば、分解温度以下で溶融する金属化合物を出発物質として選び、この物質を基板上にのせ、まず融点より僅かに高い程度の温度に加熱して溶融し、凹部等に流し込み、こののち熱分解または光分解により金属を生成するようにしているため、高品質で信頼性の高い薄膜パターンを形成することが可能となる。

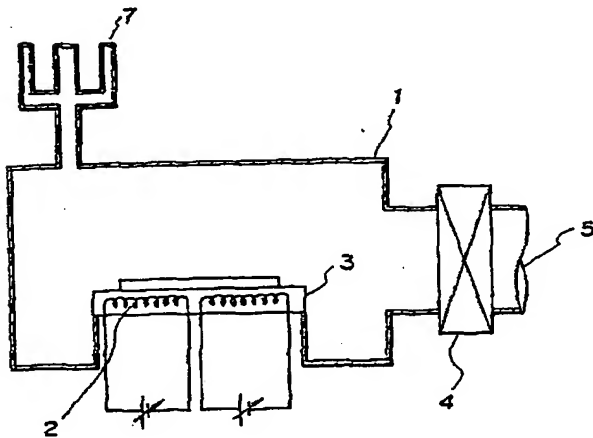
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の第1の実施例で用いられる薄膜形成装置を示す図、第2図(a)および第2図(b)は本発明の第1の実施例の薄膜形成工程を示す図、第3図は第1の実施例で形成された銅膜を二次イオン質量分析器で分析した結果を示す図、第4図はこの銅膜のX線回折チャートを示す図、第5図はこの実施例で用いたステアリン酸銅の熱特性を測定した結果を示す図、第6図は本発明の第3の実施例で用いられる薄膜形成装置を示す図、第7図は本発明の第3の実施例で形成された銅膜の断面を示す図、第8図は本発明の第4の実施例の薄膜形成工程を示す図、第9図は本発明の第5の実施例の薄膜形成装

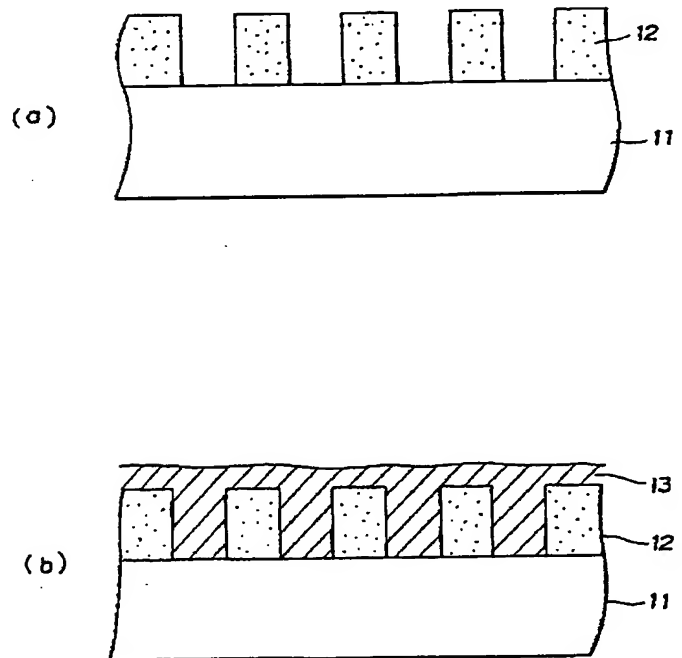
置を示す図、第10図は従来例の薄膜形成工程を示す図である。

1……真空容器、2……ヒータ、3……試料支持台、4……バルブ、5……排気系、6……基板、7……ガス導入系、8……放電管、9……エベンソン型空洞共振器、10……ポート、11……シリコン基板、12……酸化シリコン膜、13……銅膜、20……マイクロ源、80……シリコン基板、81……配線パターン、82……層間絶縁膜、83……多結晶シリコン膜、84……銅膜、91……真空容器、92a……第1のヒータ、92b……第2のヒータ、93……試料支持台、95……排気系、97……ガス導入系、98a、98b……電源。

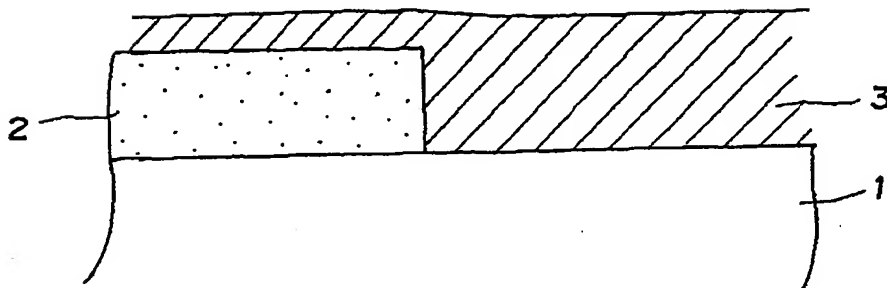
【第1図】



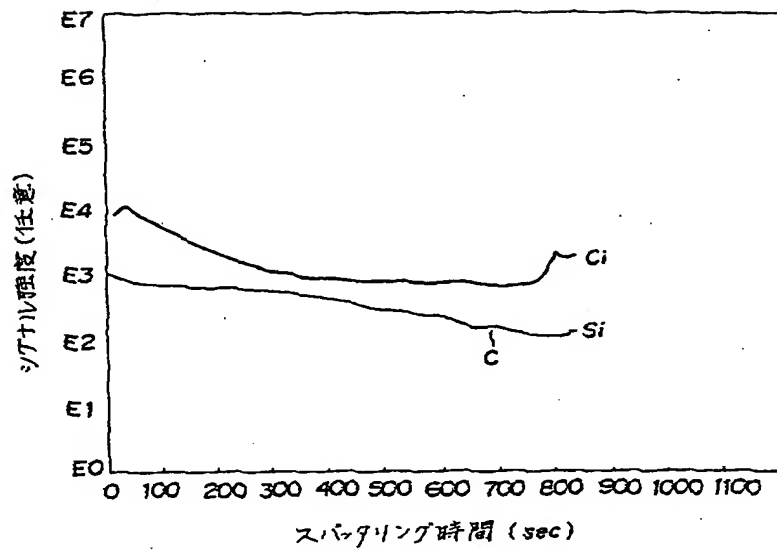
【第2図】



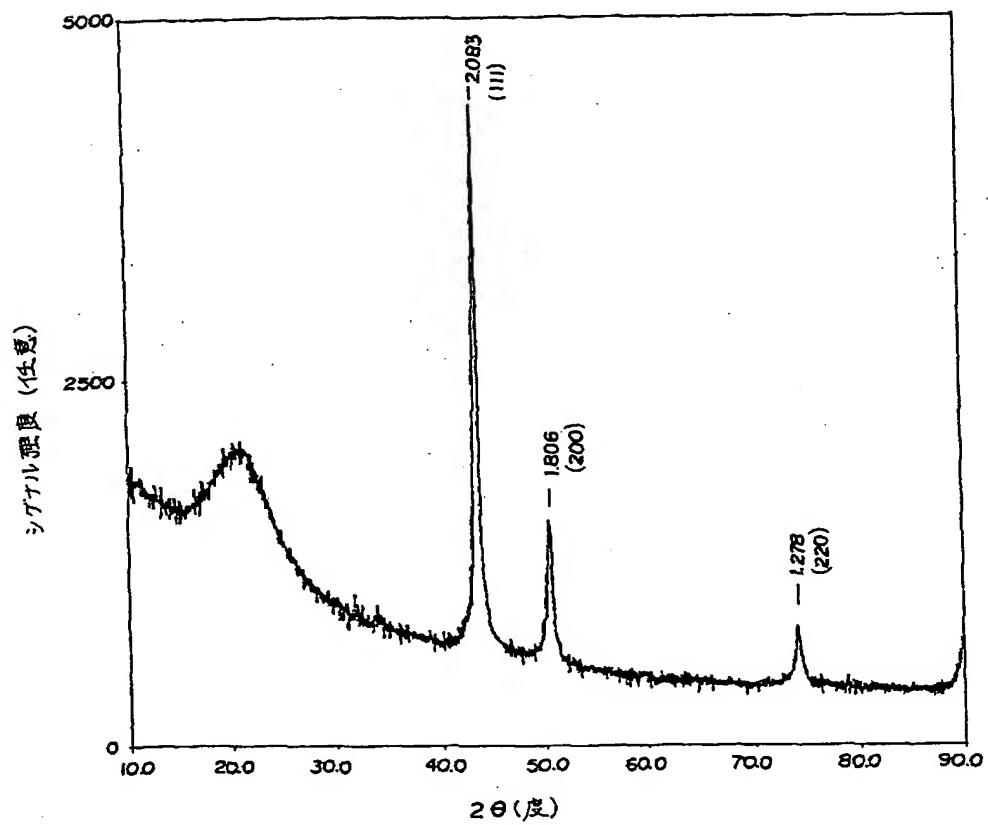
【第7図】



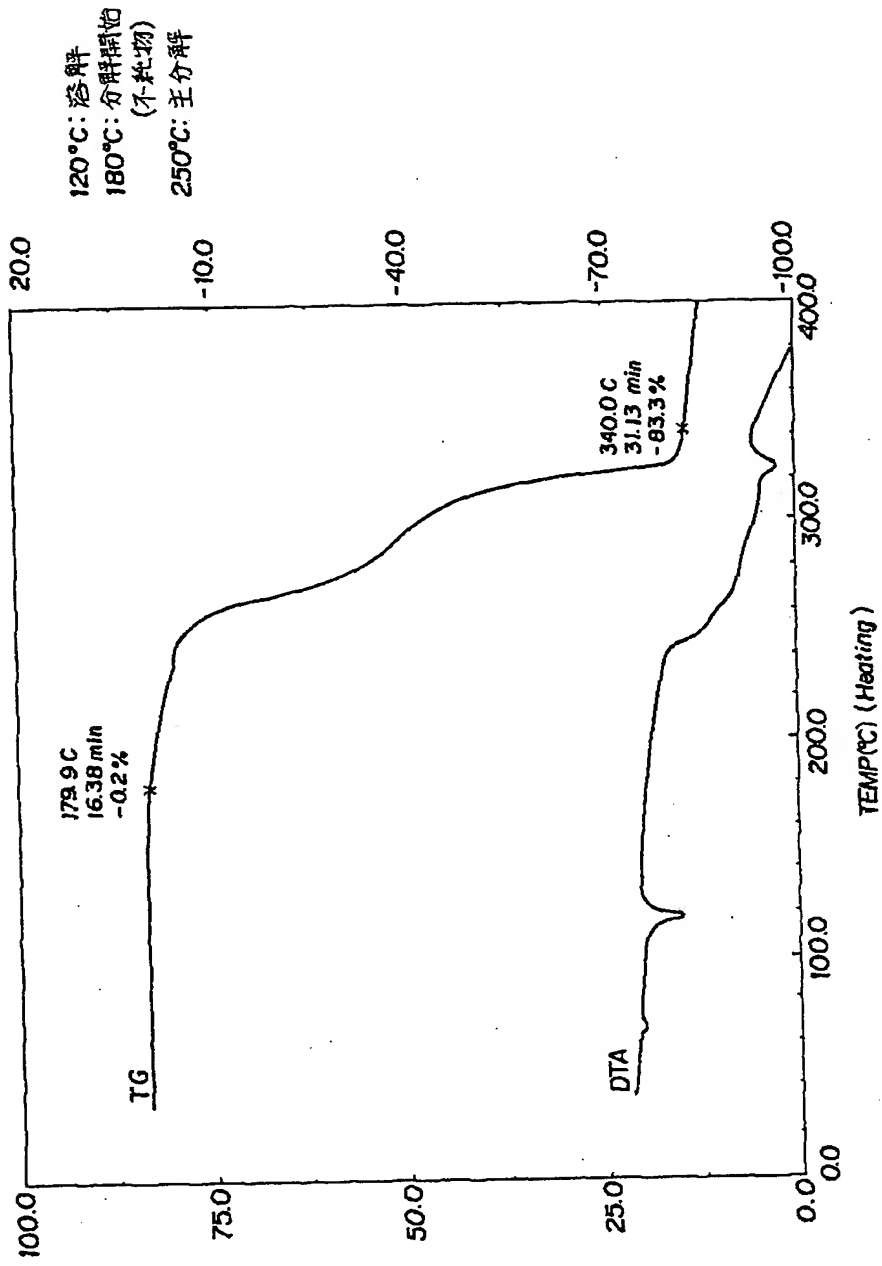
【第3図】



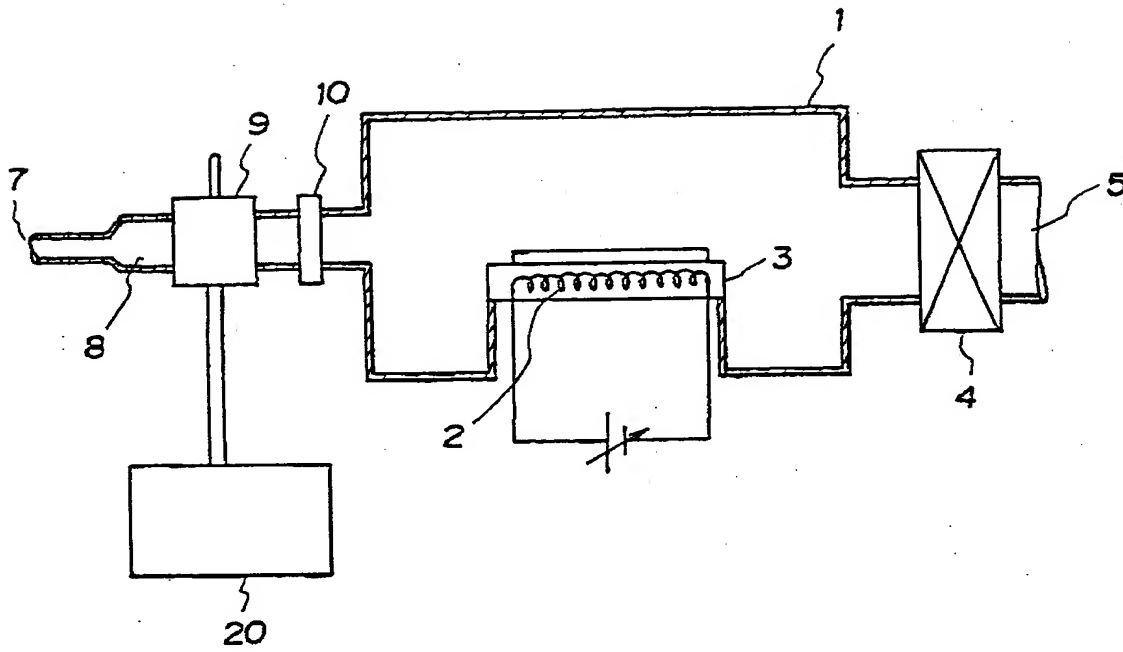
【第4図】



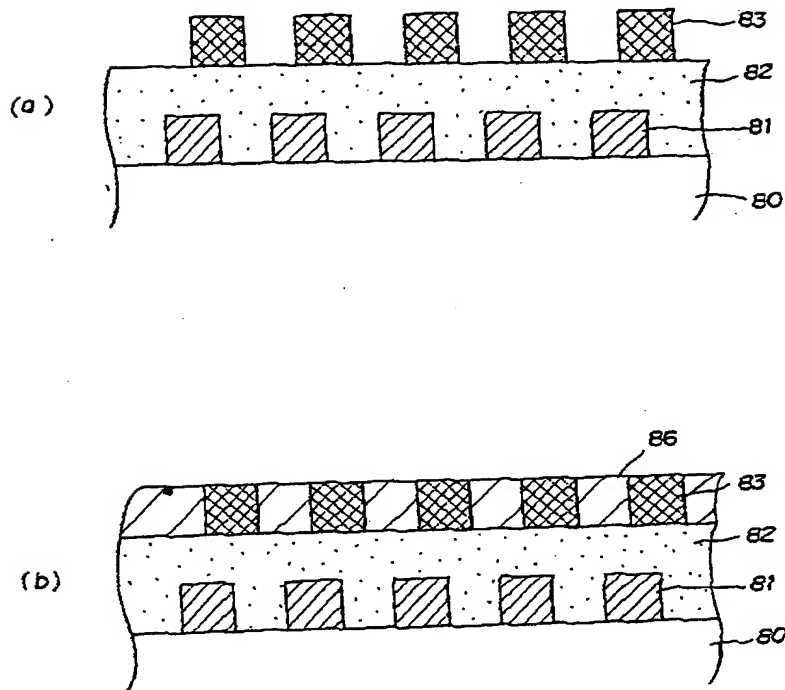
【第 5 図】



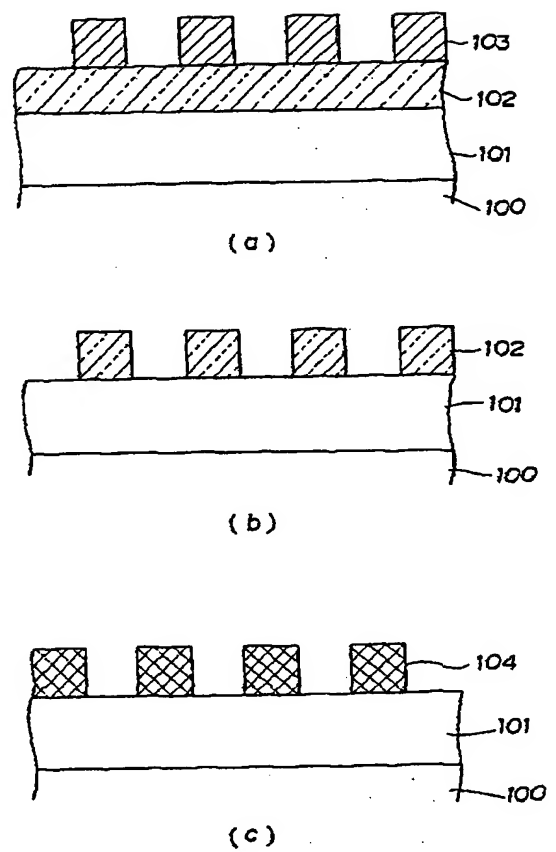
【第 6 図】



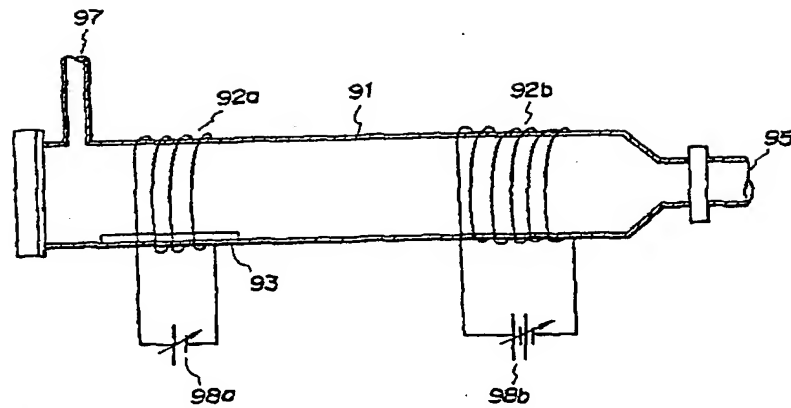
【第 8 図】



【第 10 図】



【第 9 図】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

H01L 21/28 - 21/288
H01L 21/3205
H01L 21/3213
H01L 21/44 - 21/445
H01L 21/768
H01L 29/40 - 29/51

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.